

不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究 (第8報)

N-フェニルマレイミドの合成, 重合について

山田正盛^{*}・高瀬巖^{**}・秋田久康^{***}

Syntheses and Polymerization of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives (VIII)

Synthesis and Polymerization of N-phenylmaleimide

Masamori YAMADA, Iwao TAKASE, Hisayasu AKITA

(Received 31 March 1965)

N-phenylmaleamic acid (I) was made by the reaction of maleic anhydride with aniline in ether.

Dehydrating (I) with acetic anhydride and sodium acetate, N-phenylmaleimide (II) was obtained at the yielding rate of 90~92%. It is found that (II) homopolymerized under the conditions of radical initiation.

The monomer reactivity ratios in the copolymerization of N-phenylmaleimide (M_1) with vinyl acetate (M_2) have been determined. Using the above ratios the Q and e values were calculated as follows :

$$\begin{array}{ll} r_1=0.40 & r_2=0.02 \\ Q_1=0.59 & e_1=1.84 \end{array}$$

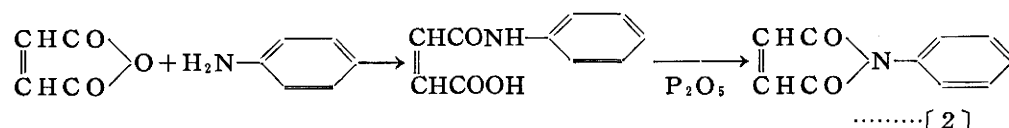
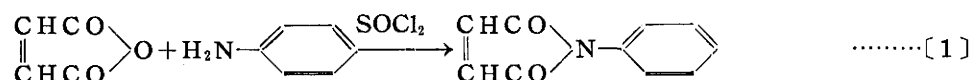
1 緒 言

マレイミド誘導体の重合機構ならびに誘導体の種類による重合性の変化などを検討する研究の一環として前報¹⁾に引き続き, 今回は芳香族の置換基を有する N-フェニルマレイミドについて, モノマーの合成, ラジカル性開始剤による単独重合, 酢酸ビニルならびにアクリロニトリルとの共重合などの実験結果について報告する。

2 実 験

2.1 モノマーの合成

N-フェニルマレイミドの合成法としては式[1]の Flett, Gardner らの著書²⁾による方法および式[2]の Barakat³⁾の方法がある。



著者らは式[2]において脱水剤として無水酢酸を用いる N. B. Mehta ら⁴⁾の方法を上反応に

* 教授 ** 文部技官 *** 学生 (現在鐘紡K.K.大垣工場)

適用して好収率で目的とするマレイミドが得られることを見出した。つぎにその大略を述べると、まず式〔2〕の第1段階の無水マレイン酸とアニリンとから N-フェニルマレアミン酸を得る反応は酸無水物の定量法として用いられる位であるから極めて容易に進行した。すなわち無水マレイン酸のエーテル溶液にアニリンのエーテル溶液を0°Cで加えると直ちに黄色の結晶を生ずる。これをエーテルでよく洗浄したものの収率は98.4%であった。このものは水および有機溶媒にとけにくく、メタノールにわずかに溶解するのみである。窒素分析値、酸価などは計算値とよく一致した。なお酸価の測定はメタノールに溶解して行なった。

つぎに式〔2〕の第2段階のマレアミン酸からの脱水環化反応に無水酢酸を用いる方法の一例を示すと、マレアミン酸19g (0.1モル)、酢酸ナトリウム 5g, 無水酢酸 100ml の混合物を60~70°Cに加熱し、ときどきかくはんしながら1時間反応させた。冷却後反応液を 300ml の氷水にそそぎ、約4時間かくはんを行なった。ついで遊離した酢酸を炭酸ナトリウム 113g を加えて中和し、pH 7.0~7.2 とすると黄色針状結晶を析出した。これをエーテルで抽出し、抽出液を炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液で洗い、無水炭酸カリで脱水した後、エーテルを蒸留除去すると黄色針状結晶の N-フェニルマレイミドを収量 15.8g, 収率91.8%で得た。エーテル溶液から再結晶した精製物の窒素分析値は8.08% (計算値8.09%), 融点は文献値の 90~91°C に対し 90.6°C であり目的物であることが確認された。このものを以下の重合のモノマー試料として用いた。

2・2 重 合

2・2・1 単独溶液重合

表1 N-フェニルマレイミドの単独重合

N-フェニルマレイミド	1.00g
ベンゼン	0.879g
AIBN	0.5重量%
重合温度	60°C

実験記号	重合時間 (分)	重合率 (%)
A	45	0.12
B	75	1.36
C	120	2.72
D	180	4.70
E	300	7.96

内径約16mmの硬質ガラス封管を常法により洗浄し、これに所定量のN-フェニルマレイミド、溶媒ベンゼン、開始剤アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) をとり、常法通り窒素置換した後溶封し、60°Cの恒温槽中に浸して所定時間加熱した。つぎに内容物をベンゼンで稀釈し多量のエーテル中に投入、沈殿したポリマーを減圧乾燥し重量測定から重合率を求めた。時間と重合率の関係を表1に示した。

反応は終始均一系で進行した。生成ポリマーは白色粉末状であった。前報¹⁾のN-アセトキシ

シエチルマレイミドの重合性に比べかなり低い。

2・2・2 酢酸ビニルとの共重合

酢酸ビニルとの共重合を単独重合と同じくベンゼン溶媒として行なった。他の重合条件、操作も単独重合とはほぼ同様である。いろいろの濃度組成の N-フェニルマレイミド (M_1)、酢酸ビニル (M_2) の溶液共重合において、初期共重合生成物の組成をセミマイクロケルダール法による窒素分析により求め、時間と重合率の関係を共に表2、図1に示した。

図1によればモノマー混合物中の酢酸ビニルの割合が多くなるにつれて重合速度もいくらか大きくなっている。また表2にはテトラヒドロフラン溶液で測定した粘度の値をも示した。その還元粘度の値は比較的大きく共重合反応の進み易いことが推測される。つぎに得られた共重合体の溶解性を2, 3の有機溶媒について試験した結果を表3に示す。

これによれば、N-フェニルマレイミドの多いものは軽い溶媒には溶け難くなった。ついで表2

表2 N-フェニルマレイミド (M_1)—酢酸ビニル (M_2) の共重合
ベンゼン 1.319g, AIBN 0.3%, 温度 60°C

実験 番号	単量体仕込量(g)		(M_1) の モル(%)	重合時間 (分)	重合率 (%)	N (%)	共重合体組成(モル%)		η_{sp}/c^{*1} ($C=0.5g/100cc$)
	(M_1)	(M_2)					$d(M_1)$	$d(M_2)$	
I-1	1.334	0.166	80.0	20	4.16	—	—	—	—
I-2	〃	〃	〃	40	8.58	6.77	71.94	28.06	—
I-3	〃	〃	〃	80	25.43	—	—	—	0.72 ^{*2}
II-1	1.127	0.373	60.0	20	3.05	—	—	—	—
II-2	〃	〃	〃	40	7.13	6.13	60.98	39.02	—
II-3	〃	〃	〃	80	26.71	—	—	—	0.42
III-1	1.000	0.495	50.0	30	6.30	—	—	—	—
III-2	〃	〃	〃	60	19.06	—	—	—	—
III-3	〃	〃	〃	90	39.32	—	—	—	0.55
IV-1	0.859	0.641	40.0	30	5.50	5.95	58.14	41.86	—
IV-2	〃	〃	〃	60	20.55	—	—	—	—
IV-3	〃	〃	〃	90	39.32	—	—	—	0.50
V-1	0.502	0.998	20.0	20	0.23	—	—	—	—
V-2	〃	〃	〃	30	3.31	5.42	50.25	49.75	—
V-3	〃	〃	〃	40	19.54	—	—	—	0.72

*1 測定温度はいずれも25°Cである。

*2 この試料はTHFに溶解し難いのでジメチルホルムアミド溶液で測定した。

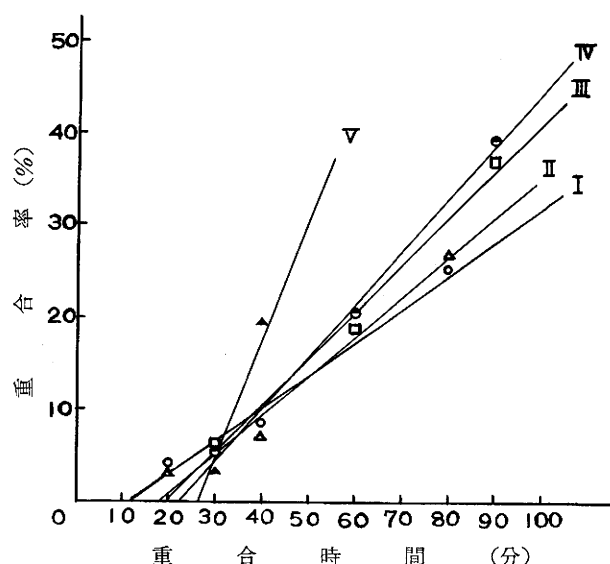


図1 N-フェニルマレイミド (M_1) と酢酸ビニル (M_2) の共重合

の結果から得られた単量体組成と共重合体組成との関係を図2に示した。

図2の結果から単量体反応性比 r_1 , r_2 を Fineman-Ross 法で求めた。Fineman-Ross プロットを図3に示す。

これで見るとN-フェニルマレイミドは酢酸ビニルと極めてよい共重合性を有することがわかる。

つぎに Alfrey, Price⁵⁾ の Q-e 値を計算した。Q, e は次式のように単量体反応性比が二つの

表3 共重合体の溶解性

実験 番号	アセトン	テトラハイド ロ フ ラ ン	ジメチルホル ム ア ミ ド
I-3	膨 潤	難 溶	溶
II-3	難 溶	溶	溶
III-3	溶	溶	溶
IV-3	溶	溶	溶
V-3	溶	溶	溶

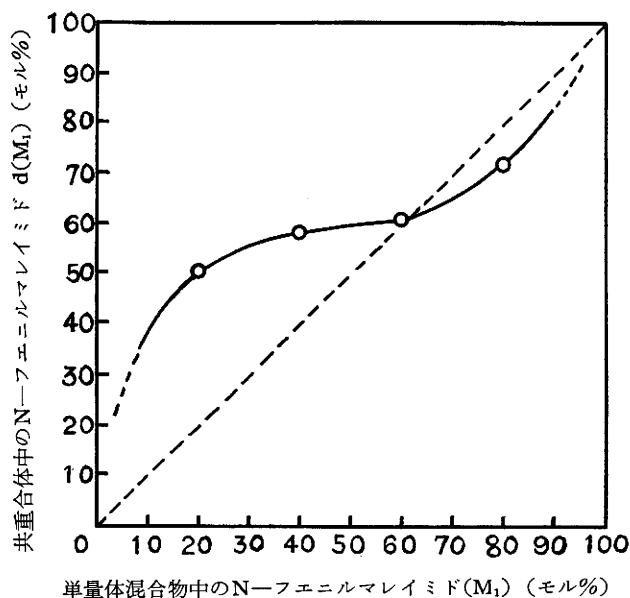


図2 単量体-共重合体組成曲線

い。著者らの N-フェニルマレイミドではフェニル基は二重結合部とかなり離れているので、その影響があるかどうかには断じがたい。また e の値はかなり大きい。 e が大きいことから単独重合性に乏しいモノマーであることが推測されるが、表1の結果はこれを証明している。

2・2・3 アクリロニトリルとの共重合

アクリロニトリルの e 値は +1.2 前後であり、かなり正に片寄ったモノマーであるから、マレイミドとの共重合は困難であろうと考えられる。しかし L. E. Coleman ら⁶⁾ により N-ブチルマレイミドとアクリロニトリルの共重合体を得られているので著者らもさきの酢酸ビニルとの共重合と同様にベ

ンゼンを溶媒として他の条件も同じで反応させた。生成ポリマーは溶媒に不溶で初めは白濁し終りには沈澱を生ずる不均一重合となった。減圧乾燥したポリマーは白色粉末状である。モノマーモル

単量体間の共鳴効果によって決定される反応性 Q と極性 e とによって表わされる。すなわち

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad \dots\dots\dots [3]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad \dots\dots\dots [4]$$

文献により酢酸ビニルの $Q=0.028$, $e=-0.3$ として計算し得られた N-フェニルマレイミドのそれらの値は

$$Q=0.59 \quad e=1.84$$

となった。一般ビニルモノマーのうちでは Q は少し大きい方である。 Q の値は二重結合部が開いて生ずるラジカルの安定性と関係があり、フェニル基が二重結合部に直結しているスチレンなどは大き

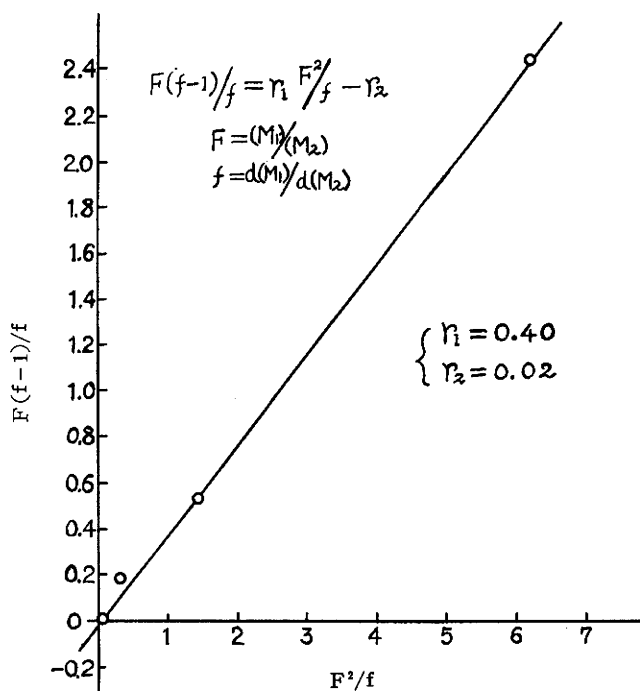


図3 Fineman-Ross プロット

%をかえて時間と重合率の関係および低重合率での共重合体組成を求めた結果を表4に示す。

表4 N-フェニルマレイミド (M_1)—アクリロニトリル (M_2) の共重合

ベンゼン 1.319g, AIBN 0.3%, 温度 60°C

実験 番号	単量体仕込量(g)		(M_1) の モル %	重合時間 (分)	重合率 (%)	N (%)	共重合体組成(モル%)	
	(M_1)	(M_2)					d(M_1)	d(M_2)
I—a	1.393	0.106	80.0	180	8.32	8.60	91.50	8.50
I—b	〃	〃	〃	240	9.13	—	—	—
I—c	〃	〃	〃	300	10.36	—	—	—
II—a	1.246	0.255	60.0	180	4.17	—	—	—
II—b	〃	〃	〃	240	7.97	10.97	62.00	38.00
II—c	〃	〃	〃	300	10.74	—	—	—
III—a	1.148	0.353	50.0	45	4.06	—	—	—
III—b	〃	〃	〃	60	6.33	—	—	—
III—c	〃	〃	〃	75	8.65	12.71	47.50	52.50
IV—a	1.028	0.472	40.0	45	1.19	—	—	—
IV—b	〃	〃	〃	60	2.61	—	—	—
IV—c	〃	〃	〃	75	3.21	14.38	37.20	62.80
V—a	0.674	0.828	20.0	45	4.09	20.68	12.40	87.60
V—b	〃	〃	〃	60	8.04	—	—	—
V—c	〃	〃	〃	75	13.24	—	—	—

共重合体組成はセミクロケルダール法による窒素分析により求めた。

N-フェニルマレイミドを多く含む系では白濁に長時間を要し、共重合速度も低いが、全般的にモノマーのモル%と共重合速度との間に規則性は見られない。単量体組成50:50から得たコポリマー

について調べた有機溶媒に対する溶解性はジメチルホルムアミドに溶解するのみでアセトン、テトラヒドロフランなどには溶解しなかった。

ついで単量体、共重合体組成曲線を図4に示す。

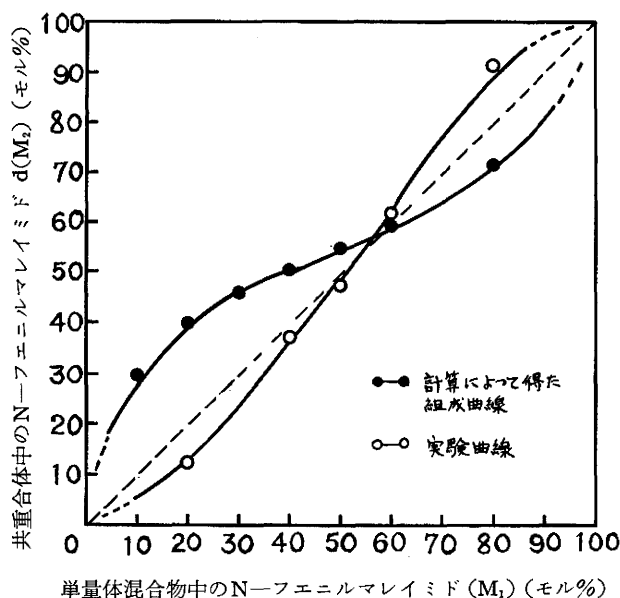


図4 単量体—共重合体組成曲線

これから Mayo-Lewis 法により求めた r_1 , r_2 はそれぞれ 2.16 ± 0.2 , 2.45 ± 0.4 であった。同図にはさきの酢酸ビニルとの共重合結果から得た N-フェニルマレイミドの Q , e 値とアクリロニトリルの $Q=0.44$, $e=1.20^{7)}$ を用いて計算される r_1 , r_2 の値 ($r_1=0.41$, $r_2=0.16$) から、計算して描いた組成曲線をも示し、実験結果と比較した。これで見ると両者かなりの相違のあることがわかる。これはさきにも記したように

両モノマーがいずれも正の e 値をもつと共に、単独重合の能力があるため、共重合反応のほか単

独重合をも伴って起り,とくにモノマーモル%が片寄った系において多く起ると見られる。したがって生成ポリマーは共重合体,単独重合体の混合物であると考えられる。この両者を分離して確認しようとしたが現在のところ適当な分離溶媒が見当たらないので今回は重合反応の結果だけを示した。

3 結 語

N-フェニルマレイミドを好収率で得る合成法を確かめ, その単独重合, 共重合によりモノマーの重合性の一斑をうかがった。

重合反応の本質的な研究はまた別の機会に報告したい。

付記: 本研究は高分子学会北陸支部研究発表会(昭和37年10月, 富山)において発表した。

文 献

- 1) 山田正盛, 高瀬巖: 高分子化学投稿中
- 2) L. H. Flett, W.H.Gardner: "Maleic Anhydride Derivatives" (1952).
John Wiley and Sons Inc., New York
- 3) M. Z. Barakat et al., J. chem. Soc. 4133 (1957)
- 4) N. B. Mehta, A. P. Phillips, F. F. Lui, R. E. Brooks, J. Org. chem. **25** 1012 (1960)
- 5) T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark. "Copolymerization", P64 (1952) Interscience.
- 6) L. E. Coleman Jr., J. A. Conrady: J. Polymer Sci., **38**, 241 (1959)
- 7) T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", P 91 (1952) Interscience.

(昭和40年3月31日受理)